

## **FAT OR OIL CONTAINING POLYUNSATURATED FATTY ACID AND ITS PRODUCTION**

**Publication number:** JP9263784

**Publication date:** 1997-10-07

**Inventor:** MATSUNAGA MASAYA; SATO NORIBUMI; ETO MASAYUKI; IDOTA TADASHI

**Applicant:** SNOW BRAND MILK PROD CO LTD

**Classification:**

**- international:** **A23D9/007; C11B5/00; C11B5/00; A23D9/007; C11B5/00; C11B5/00; (IPC1-7): C11B5/00; A23D9/007**

**- european:**

**Application number:** JP19960099058 19960328

**Priority number(s):** JP19960099058 19960328

**Report a data error here**

### **Abstract of JP9263784**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a fat or oil reduced in emission of an odor by mixing a fat or oil containing a specified polyunsaturated fatty acid as a fatty acid component with  $\delta$ -tocopherol in a specified ratio. **SOLUTION:** This fat or oil is obtained by mixing a fat or oil (e.g. fish oil, perilla oil, evening primrose oil, borage oil, soybean oil or linseed oil) containing a polyunsaturated fatty acid (e.g.  $\alpha$ -linolenic acid,  $\gamma$ -linolenic acid, dihomo- $\gamma$ -linolenic acid, arachidonic acid, eicosapentaenoic acid or docosahexaenoic acid) having the number of carbon atoms of at least 18 and at least three double bonds with 1,600ppm or above  $\delta$ -tocopherol and desirably 100ppm or above L-ascorbic ester. The L-ascorbic ester is desirably L-ascorbyl stearate and/or L-ascorbyl palmitate.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-263784

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 B	5/00		C 1 1 B	5/00
A 2 3 D	9/007		A 2 3 D	9/00 5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-99058	(71) 出願人	000006699 雪印乳業株式会社 北海道札幌市東区苗穂町6丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月28日	(72) 発明者	松永 政也 埼玉県狭山市新狭山3丁目1番2号 レジ デンス新狭山205
		(72) 発明者	佐藤 則文 埼玉県川越市大字上戸253番地7 パピー ラB101号
		(72) 発明者	江藤 正之 埼玉県川越市大字今福243番地1 ファー ストマリッチA301
		(74) 代理人	弁理士 藤野 清也 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多価不飽和脂肪酸含有油脂及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 臭気が特に戻り臭が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂及びその製造法の提供。

【解決手段】  $\delta$ -トコフェロールを1,600ppm以上含有する、臭気が抑制された。炭素数18以上で二重結合を3個以上有する多価不飽和脂肪酸を脂肪酸組成中に含む多価不飽和脂肪酸含有油脂。L-アスコルビン酸エステルを100ppm以上併用してもよい。 $\delta$ -トコフェロールを80%以上含有するトコフェロールを添加する上記油脂の製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\delta$ -トコフェロールを1,600ppm以上含有し、炭素数18以上で二重結合を3個以上有する多価不飽和脂肪酸を脂肪酸組成中に含む、臭気の抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂。

【請求項2】  $\delta$ -トコフェロールを1,600ppm以上及び $\gamma$ -アスコルビン酸エステルを100ppm以上含有し、炭素数18以上で二重結合を3個以上有する多価不飽和脂肪酸を脂肪酸組成中に含む、臭気の抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂。

【請求項3】  $\alpha$ -トコフェロールの含量が500ppm以下である請求項1又は2記載の多価不飽和脂肪酸含有油脂。

【請求項4】  $\gamma$ -アスコルビン酸エステルが、 $\gamma$ -アスコルビン酸ステアリン酸エステル及び/又は $\gamma$ -アスコルビン酸パルミチン酸エステルである請求項2又は3記載の多価不飽和脂肪酸含有油脂。

【請求項5】 炭素数18以上で二重結合を3個以上有する多価不飽和脂肪酸を脂肪酸組成中に含む油脂に、 $\delta$ -トコフェロールを80%以上含有する抽出トコフェロール2,000~10,000ppmを添加することを特徴とする臭気が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂の製造法。

【請求項6】 炭素数18以上で二重結合を3個以上有する多価不飽和脂肪酸を脂肪酸組成中に含む油脂に、 $\delta$ -トコフェロールを80%以上含有する抽出トコフェロール2,000~10,000ppm及び $\gamma$ -アスコルビン酸エステル100~2,000ppmを添加することを特徴とする臭気が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、臭気、特に戻り臭が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂及びその製造法に関する。本発明の多価不飽和脂肪酸含有油脂は、戻り臭等の臭気が低減され、ほとんど臭気がないので、機能性食品、医薬品、化粧品、飼料等の原材料として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 $\alpha$ -リノレン酸、 $\gamma$ -リノレン酸、ジホモ $\gamma$ -リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸等の炭素数18以上で二重結合を3個以上有する多価不飽和脂肪酸は、生体内においては、それ自体あるいはプロスタグランジン類の形で、血圧調節、ホルモン分泌調節、コレステロール濃度調節等の生理活性を有している。そして、このような機能性を有する多価不飽和脂肪酸やこの多価不飽和脂肪酸を脂肪酸組成中に含む油脂、例えば魚油、エゴマ油、シソ油、月見草油、ボラージ草油、大豆油等の油脂を機能性食品、医薬品、化粧品、飼料等に利用する試みがなされている。しかし、多価不飽和脂肪酸含有油脂は、熱、光、酸素等により酸化し易いという欠点を有しており、保存

中や加工中に特有の戻り臭が発生する等の問題から、必ずしも有効に利用されているとは言い難い。従来、多価不飽和脂肪酸含有油脂の酸化を防止する方法として、各種の抗酸化剤や抗酸化相乗剤等を組み合わせ油脂に添加する方法が提案されている。また、多価不飽和脂肪酸含有油脂に特有の戻り臭については、その成分や発生機構が複雑であり、現時点では戻り臭を発生させないという根本的な解決法は見出されていない。なお、戻り臭を抑制する方法として、ハーブ、ローズマリー、タイム等の香辛料や柚子、レモン、オレンジ等の柑橘類、ショウガ油、茶葉抽出物等をマスキング剤として利用しているが、その効果は一時的なものであり、戻り臭等の臭気を抑制するには至っていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、従来、抑制することが困難であった多価不飽和脂肪酸含有油脂の戻り臭を抑制するべく鋭意研究を進めたところ、多価不飽和脂肪酸含有油脂に $\delta$ -トコフェロールを添加することにより、抗酸化効果によらない効果として臭気が抑制されることを見出した。さらに、 $\delta$ -トコフェロールと共に $\gamma$ -アスコルビン酸エステルを添加することにより効果が高まることを見出し、本発明を完成するに至った。したがって、本発明は、臭気が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂及びその製造法を提供することを課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $\delta$ -トコフェロールを1,600ppm以上含有し、炭素数18以上で二重結合を3個以上有する多価不飽和脂肪酸を脂肪酸組成中に含む、臭気が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂に関する。また、本発明は、炭素数18以上で二重結合を3個以上有する多価不飽和脂肪酸を脂肪酸組成中に含む油脂に、 $\delta$ -トコフェロールを80%以上含有する抽出トコフェロールを2,000~10,000ppm添加することよりなる臭気が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂の製造法に関する。本発明においては、 $\delta$ -トコフェロールとともに $\gamma$ -アスコルビン酸エステルを100ppm以上、好ましくは100~2,000ppm添加して臭気抑制効果をさらに高めてもよい。 $\gamma$ -アスコルビン酸エステルとしては、 $\gamma$ -アスコルビン酸ステアリン酸エステル、 $\gamma$ -アスコルビン酸パルミチン酸エステル等が用いられる。本発明における炭素数18以上で二重結合を3個以上有する多価不飽和脂肪酸としては、 $\alpha$ -リノレン酸、 $\gamma$ -リノレン酸、ジホモ $\gamma$ -リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸等が挙げられる。このような多価不飽和脂肪酸を脂肪酸組成中に含む油脂としては、魚油、エゴマ油、シソ油、月見草油、ボラージ草油、大豆油、アマニ油や糸状菌、藻類、原生動物、海洋性細菌等の産生した油脂、あるいは、これらの油脂に分別やエステル交換の処理を施した加工油脂等を例示することがで

きる。そして、本発明では、上記の多価不飽和脂肪酸含有油脂に $\delta$ -トコフェロールを一定量添加することによって、戻り臭等の臭気を抑制する。

【0005】多価不飽和脂肪酸含有油脂に添加する $\delta$ -トコフェロールは、抽出トコフェロールで $\delta$ -トコフェロール含量が80%以上のもの、好ましくは $\alpha$ -トコフェロール含量が5%以下のものを使用すると良い。従来、トコフェロールは抗酸化を目的として油脂に添加されているが、そのトコフェロールの組成について限定されることは殆どなく、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ の各トコフェロールを単体あるいは適宜混合したものが使用されている。また、油脂により抗酸化能を示す至適レベルが異なることから、その添加量についても異なることが知られている。このように、トコフェロールについては、油脂の抗酸化という観点から研究がなされて来たが、油脂の臭気を抑制するという観点からの研究報告は殆ど見られない。本発明者らは、従来の抗酸化を目的とした場合よりも高いレベルで多価不飽和脂肪酸含有油脂に抽出トコフェロールを添加することにより、戻り臭等の臭気を抑制することができることを見出した。しかも、多価不飽和脂肪酸含有油脂に添加する抽出トコフェロールの組成に関しては、 $\delta$ -トコフェロールの臭気抑制効果が大きく、 $\alpha$ -トコフェロールの効果が小さいことを見出した。そして、このような知見を基にして、臭気を抑制した多価不飽和脂肪酸含有油脂及びその製造法を提供することに成功したのである。

【0006】なお、 $\delta$ -トコフェロールは、そのまま多価不飽和脂肪酸含有油脂に添加すれば良く、また、多価不飽和脂肪酸含有油脂に対し1,600~8,000ppmとなるよう添加すれば良い。 $\delta$ -トコフェロールの添加量が1,600ppm未満では戻り臭等の臭気を抑制するのに不十分であり、また、8,000ppmを越えて添加しても顕著な効果は見出せず、コスト的に不経済となる。 $\delta$ -トコフェロールの添加は純粋な $\delta$ -トコフェロールを用いることができるばかりではなく $\delta$ -トコフェロールを80%以上含有する抽出トコフェロールを用い、これを2,000~10,000ppm添加してもよい。さらに、本発明では、 $\alpha$ -トコフェロールを併用することで、 $\delta$ -トコフェロールを単独で使した場合よりも多価不飽和脂肪酸含有油脂の臭気を抑制する効果を高めることができる。 $\alpha$ -トコフェロールは、そのまま多価不飽和脂肪酸含有油脂に添加しても良いし、エタノール等の溶媒に溶解してから多価不飽和脂肪酸含有油脂に添加しても良い。また、 $\alpha$ -トコフェロール

エステルは、多価不飽和脂肪酸含有油脂に対し100~2,000ppmとなるよう添加すれば良い。 $\alpha$ -トコフェロールの添加量が100ppm未満では戻り臭等の臭気を抑制するのに不十分であり、また、2,000ppmを越えて添加しても顕著な効果は見出せず、コスト的に不経済となる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明では、多価不飽和脂肪酸含有油脂に含量が1,600ppm以上となるよう $\delta$ -トコフェロールを添加することによって、臭気が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂を得ることができる。好ましくは、 $\delta$ -トコフェロール含量が80%以上で、かつ $\alpha$ -トコフェロール含量が5%以下の抽出トコフェロールを使用する。また、 $\alpha$ -トコフェロールステアリン酸エステルや $\alpha$ -トコフェロールパルミチン酸エステル等の $\alpha$ -トコフェロール併用し、その含量が100ppm以上となるよう添加することにより、臭気抑制効果をさらに高めることができる。本発明で使用する多価不飽和脂肪酸含有油脂としては、魚油、エゴマ油、シソ油、月見草油、ボラジ草油、大豆油、アマニ油や糸状菌、藻類、原生動物、海洋性細菌等の産生した油脂、あるいは、これらの油脂に分別やエステル交換の処理を施した加工油脂等である。特に、安定性が低く、使用に際して臭気等の臭気が問題となる魚油を使用する場合、長期間臭気を抑制することができる。このように、本発明の臭気が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂は、従来、種々の生理活性は有するが臭気の問題があって使用が制限されていた多価不飽和脂肪酸含有油脂の利用性を高めることができるものである。したがって、本発明の臭気が抑制された多価不飽和脂肪酸含有油脂は、特に、機能性食品や医薬品等の原材料として有用であり、カプセル化や粉末魚油等として利用することができる。また、キャンディー、菓子、ヨーグルト、チーズ、飲料、粉乳等、種々の食品に配合して利用することができる。以下、実施例及び比較例を示し本発明を詳しく説明する。

【0008】

【実施例1】多価不飽和脂肪酸含有油脂としてドコサヘキサエン酸22%及びエイコサペンタエン酸5%を含有した精製カツオ油を使用し、総トコフェロール96%、 $\alpha$ -トコフェロール2%及び $\delta$ -トコフェロール86%を含有する抽出トコフェロール（イーミックスD、エーザイ製）を添加して表1の通り試料を調製した。

【0009】

【表1】

抽出トコフェロール 添加量	$\delta$ -トコフェロール 実質添加量	$\alpha$ -トコフェロール 実質添加量
試料A1	0 (ppm)	0 (ppm)

試料A 2	1,500	1,290	30
試料A 3	2,000	1,720	40
試料A 4	5,000	4,300	100
試料A 5	9,000	7,740	180
試料A 6	12,000	10,320	240

【0010】これらの試料について保存試験を行った。すなわち、試料100gを250ml容透明ガラス製の合口つばに入れ、40℃のオーブン中で強制劣化させ、臭気についての官能評価と過酸化物質（POV）の測定を経時的に行った。なお、官能評価は、10名のパネラーによる臭気の官能検査により、表2に示した5段階の基準を設けて

0.1単位で評価し、10名の平均値で示した。また、POVの測定はJOC S法（日本油化学協会、基準油脂分析試験法 2.4.12-71, 丸善, 1971）に従って行った。

【0011】

【表2】

評価点	評価基準
5.0	臭気のないもの（無臭）
4.0	大豆油様の臭気（青草臭）を呈するもの
3.0	生ぐさい臭気（魚臭）を呈するもの
2.0	強い変敗臭を呈するもの
1.0	刺激のある変敗臭を呈するもの

【0012】なお、評価点が3.0以下のものは臭気として許容できない。試料A1～A6の官能評価とPOV測定の結果を図1に示す。δ-トコフェロール86%を含有する抽出トコフェロールを精製カツオ油に2,000ppm以上添加した場合、臭気の問題はなく、顕著な戻り臭（魚臭）抑制の効果が認められた。

【0013】

【比較例1】実施例1に使用したのと同じ精製カツオ油を使用し、総トコフェロール80%、α-トコフェロール16%及びδ-トコフェロール32%を含有する抽出トコフェロール（イーミックスA-16、エーザイ製）を添加して表3の通り試料を調製した。

【0014】

【表3】

	抽出トコフェロール 添加量	δ-トコフェロール 実質添加量	α-トコフェロール 実質添加量
試料B 1	0 (ppm)	0 (ppm)	0 (ppm)
試料B 2	2,000	640	320
試料B 3	5,000	1,600	800
試料B 4	10,000	3,200	1,600

【0015】そして、実施例1と同様の方法により試料B1～B4の保存試験を行った。その結果を図2に示す。δ-トコフェロール32%を含有する抽出トコフェロールを精製カツオ油に添加した場合、戻り臭が認められ、無添加のものと比較しても顕著な効果は得られなかった。

【0016】

【実施例2】多価不飽和脂肪酸含有油脂としてドコサヘ

キサエン酸30%及びエイコサペンタエン酸6%を含有する精製マグロ眼窩油を使用し、δ-トコフェロール86%を含有する抽出トコフェロール（イーミックスD、エーザイ製）とレーアスコルビン酸エステルとしてレーアスコルビン酸バルミチン酸エステル（日本ロシュ製）を添加して表4の通り試料を調製した。

【0017】

【表4】

	抽出トコフェロール 添加量	δ-トコフェロール 実質添加量	レーアスコルビン酸 エステル添加量
試料C 1	2,000 (ppm)	1,720 (ppm)	50 (ppm)

試料C 2	2,000	1,720	100
試料C 3	2,000	1,720	1,000
試料C 4	2,000	1,720	2,000
試料C 5	2,000	1,720	2,500

【0018】そして、実施例1と同様の方法により試料C1～C5の保存試験を行った。その結果を図3に示す。L-アスコルビン酸パルミチン酸エステルを精製マグロ眼窩油に100ppm以上添加した場合、臭気の問題はなく、顕著な戻り臭（魚臭）抑制の効果が認められた。

【0019】

【実施例3】ドコサヘキサエン酸30%及びエイコサペンタエン酸6%を含有する精製マグロ眼窩油 4.5%、 $\gamma$ -リノレン酸7%を含有した月見草油 1.5%、 $\alpha$ -リノレ

ン酸6%を含有する大豆油30.0%及びパーム油64.0%を配合した調製油脂を使用し、 $\delta$ -トコフェロール86%を含有する抽出トコフェロール（イーミックスD、エーザイ製）とL-アスコルビン酸エステルとしてL-アスコルビン酸パルミチン酸エステル（日本ロシュ製）を添加して表5の通り試料を調製した。

【0020】

【表5】

	抽出トコフェロール 添加量	$\delta$ -トコフェロール 実質添加量	L-アスコルビン酸 エステル添加量
試料D 1	0 (ppm)	0 (ppm)	0 (ppm)
試料D 2	1,000	860	0
試料D 3	1,000	860	500
試料D 4	2,000	1,720	500
試料D 5	5,000	4,300	500

【0021】そして、実施例1と同様の方法により試料D1～D5の保存試験を行った。その結果を図4に示す。抽出トコフェロールを添加した調製油脂に臭気の問題はなく、L-アスコルビン酸パルミチン酸エステルを併用することにより、顕著な戻り臭（魚臭）抑制の効果が認められた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における臭気の官能評価とPOVの経

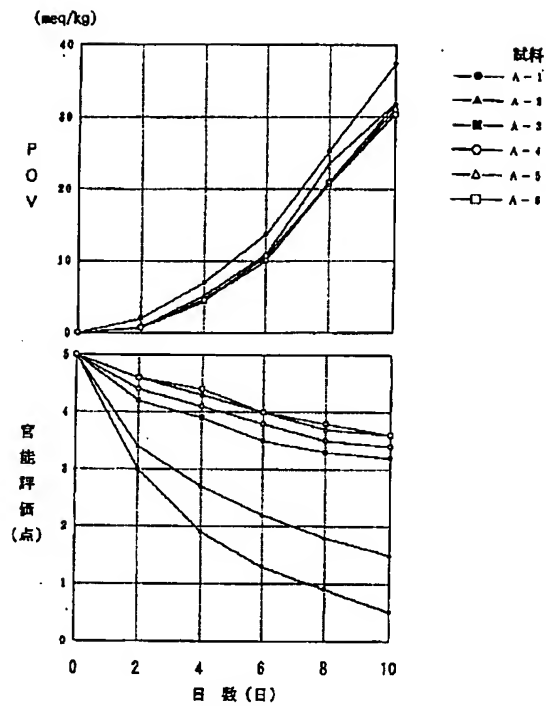
時的変化を示す。

【図2】比較例1における臭気の官能評価とPOVの経時的変化を示す。

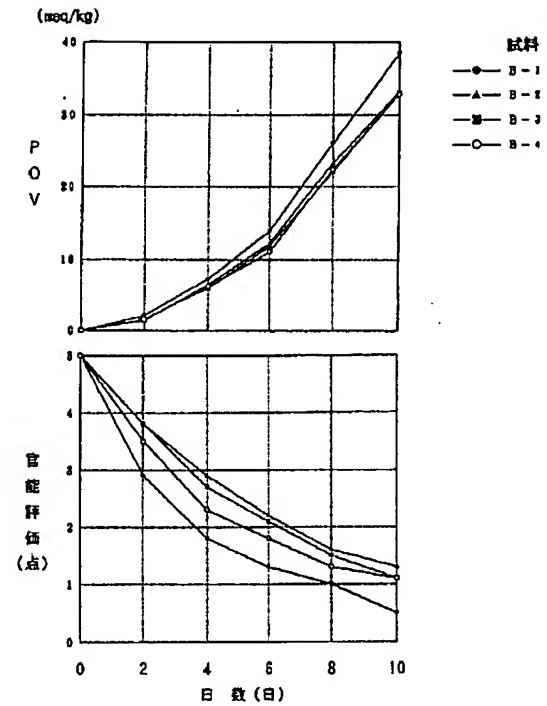
【図3】実施例2における臭気の官能評価とPOVの経時的変化を示す。

【図4】実施例3における臭気の官能評価とPOVの経時的変化を示す。

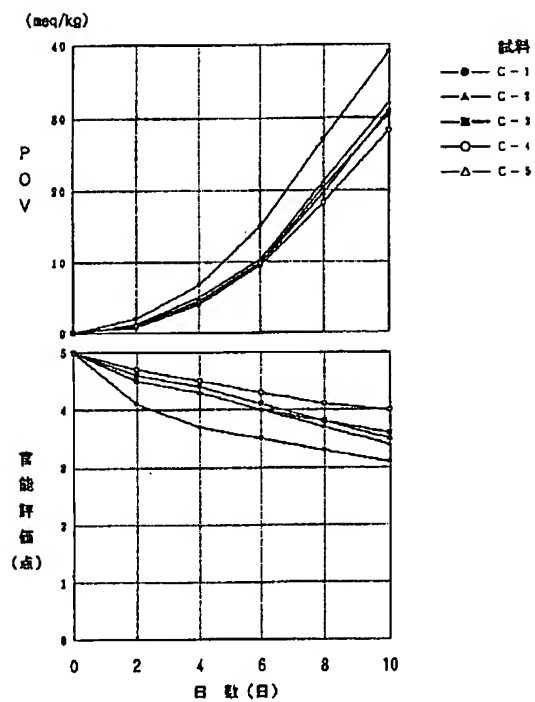
【図1】



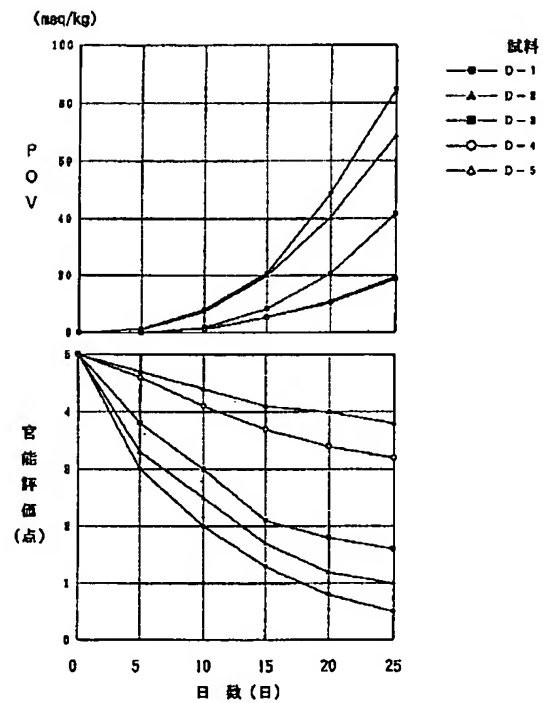
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 井戸田 正  
埼玉県川越市大字小室513番7